# STABILIZED GALLIC ACID DERIVATIVE AND EXTERNAL PREPARATION COMPOSITION CONTAINING THE SAME

Publication number: JP2000319116
Publication date: 2000-11-21

Inventor: MIZUSHIN

MIZUSHIMA NAOKI; MATSUDA KAZUHIKO; SATO

MASAHIRO; AIKI YUJIRO

Applicant: LION CORP

Classification:

- international: C07H15/203; A61K8/18; A61K31/70; A61K31/7028;

**A61K31/7034; C07H15/00; A61K8/18; A61K31/70; A61K31/7028;** (IPC1-7): A61K7/00; A61K31/7034;

C07H15/203

- European:

Application number: JP19990124878 19990430 Priority number(s): JP19990124878 19990430

Report a data error here

#### Abstract of JP2000319116

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a stabilized composition having skin bleaching, anti-oxidant and elasticity imparting abilities, etc., preventing discoloration and precipitation, having extremely reduced restriction of compounding composition, excellent water solubility and stability with time by using a specific gallic acid derivative. SOLUTION: This composition uses at least one selected gallic acid derivatives of the formula (R1 is H, an alkali metal, an alkaline earth metal, an ammonium salt, a 1-18C alkyl or alkenyl; R1 to R4 are each H, OH, a 1-18C alkyoxy, a polyoxyethylene, a polyoxypropylene, a monosaccharide, a disaccharide or an oligosaccharide residue) (e.g. gallic acid methyl ester-3-glucoside, etc.). The compound of the formula is obtained, for example, by using gallic acid or its ester derivative, etc., a saccharide containing an acethylated hydroxy group or a saccharide halogenated at the anomer position as starting raw materials. The objective composition contains preferably 0.05-10 wt.% of the compound of formula.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-319116 (P2000-319116A)

(43)公開日 平成12年11月21日(2000.11.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	FΙ		Ī	-7]-ド(参考)
A 6 1 K	7/00		$\Lambda$ 61K	7/00	Λ	4 C 0 5 7
	31/7034			31/70	609	4 C 0 8 3
C 0 7 H	15/203		C 0 7 H	15/203		4 C 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 10 頁)

		<del></del>	
(21)出顧番号	特顯平11-124878	(71)出願人	000006769
			ライオン株式会社
(22) 出顧日	平成11年4月30日(1999.4.30)		東京都墨田区本所1丁目3番7号
		(72)発明者	水島 直樹
			東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオ
			ン株式会社内
		(72)発明者	松田 一彦
			東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオ
			ン株式会社内
		(74)代理人	100112335
			弁理士 藤本 英介 (外2名)

## (54) 【発明の名称】 安定化された没食子酸誘導体及びそれを含有する外用剤組成物

## (57)【要約】

【課題】 水溶性、安定性の改良された没食子酸誘導体 及びそれを用いた毛髪用などの化粧料、あるいは皮膚外 用剤などに好適な外用剤組成物を提供する。 【解決手段】 下記一般式(I)で表わされる没食子酸誘導体の少なくとも1種からなることを特徴とする安定化された没食子酸誘導体。

最終頁に続く

【化1】

(式(1)中のR,は、水来原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニタハ塩あるいは炭素数1から18のアルキル基又はアルケニル基の何れか一つであり、R2、R3、R4は、水素原子、水酸基、炭素数1から18のアルコキシ基、ポリオキシエチレン基、ボリオキシブロビレン基、単糖、2糖若しくはオリゴ糖残基を示し、R2、R3、R4のうち少なくとも1つは、水酸基であり、更に、R2、R3、R4のうちの少なくとも1つは単糖、2糖、オリゴ糯残基を表す。]

本発明の外用剤組成物は、上記記載の没食子酸誘導体を

含有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表わされる没食子酸 誘導体の少なくとも1種からなることを特徴とする安定 化された没食子酸誘導体。 【化1】

【式(1)中のR₁は、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウハ塩 あるいは炭素数1から18のアルキル基又はアルケニル基の何れか一つであり、R₂、R₃、R₄は、水素原子、水酸基、炭素数1から18のアルコキシ基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシブロビレン基、単糖、2糖若しくはオリゴ糖残基を示し、R₂、R₃、R₄のうち少なくとも1つは、水酸基であり、更に、R₂、R₃、R₄のうちの少なくとも1つは単糖、2糖、オリゴ糖残基を表す。〕

【請求項2】 請求項1記載の没食子酸誘導体を含有することを特徴とする外用剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、安定化された没食子酸誘導体及びそれを含有する外用剤組成物に関し、更に詳しくは、水溶性、安定性の改良された没食子酸誘導体及びそれを用いた毛髪用などの化粧料、あるいは皮膚外用剤などに好適な外用剤組成物に関する。

## [0002]

【従来の技術】従来より、ポリフェノール化合物である 没食子酸及びそのエステル体は、肌の美白、抗酸化など の特性を有していることが明らかにされており、クリー ムや乳液などの皮膚外用剤や、ヘアメイク剤やジェルな どの毛髪処理剤など多くの分野への応用が期待されてい る。また、本発明者らは、没食子酸及びそのエステル体 などが繊維、毛髪などに弾力性を付与し、改質するとい う特異的作用効果を知見し、別途特許出願を行ってい る。。

【0003】しかしながら、没食子酸やそのエステル体は、一般に安定性に劣っており、実際の製剤化の際には、着色や沈殿が生じるなどといった課題があり、十分にその機能を発揮することは困難であった。

【0004】このようなポリフェノールの着色や沈殿を防止する手法としては、例えば、ポルフィリン金属錯体と有機還元剤を添加する方法(特開昭63-145213号公報)が知られているが、錯体そのものが着色することから、その配合量が限定され、産業上の実施を前提としては制限がある。また、ある種のポリオールを単独

またはアスコルビン酸などの抗酸化剤と共に添加する手法(特開平6-239716号公報)が知られているが、その効果は十分なものではなかった。更に、没食子酸エステルには、実質的に水不溶のものがある。この水不溶のものを溶解するために、有機溶媒を大量に用いると皮膚の敏感な人に対して刺激の生じる可能性があり、また、界面活性剤を用いた場合には、配合上の制限が生じるおそれがあるなどの課題がある。

## [0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の課題等に鑑み、これを解消しようとするものであり、没食子酸及びそのエステル体の特性を維持したまま、着色や沈殿を実用上問題のない程度に抑制し、配合組成上の制限が少ない安定化された没食子酸誘導体及びそれを含有する外用剤組成物を提供することを目的とする。

#### [0006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来の課題等について種々検討を重ねた結果、没食子酸のフェノール性水酸基に特定の基を結合することにより、経時安定性が極めて優れていることを見い出すと共に、水溶性が向上し、しかも、組成中の有機溶媒量を削減できることを見い出すことにより、本発明を完成するに至ったのである。すなわち、本発明は、次の(1)及び(2)に存する。

(1) 下記一般式(I)で表わされる没食子酸誘導体の少なくとも1種からなることを特徴とする安定化された没食子酸誘導体。

## 【化2】

[式(1)中のR₁は、水菜原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウハ塩 あるいは炭素数1から18のアルキル基又はアルケニル基の何れか一つであり、R₂、R₃、R₄は、水菜原子、水酸基、炭素数1から18のアルコキシ基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシブロビレン基、単糖、2糖若しくはオリゴ糖残基を示し、R₂、R₃、R₄のうち少なくとも1つは、水酸基であり、更に、R₂、R₃、R₄のうちの少なくとも1つは単糖、2糖、オリゴ糖残基を表す。〕

(2) 上記(1)記載の没食子酸誘導体を含有することを特徴とする外用剤組成物。なお、本発明で規定する「外用剤(組成物)」とは、皮膚、毛髪に適用されるものであれば、その剤形、用途形態等は特に限定されるものではなく、例えば、毛髪用化粧料、ローション類、シャンプー類、リンス類、メイクアップ化粧料、クリーム類、パック剤、乳液などの化粧料、制汗剤、ニキビ治療剤など

の皮膚外用剤を含むものである。

#### [0007]

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を詳しく説明する。本発明の安定化された没食子酸誘導体は、下記一般式(I)で表わされる没食子酸誘導体の少なくとも1種からなることを特徴とするものである。

#### 【化3】

[式(1)中のR<sub>1</sub>は、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウル塩 あるいは炭素数1から18のアルキル基又はアルケニル基の何れか一つであり、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、水素原子、水酸基、炭素数1から18のアルコキン基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシブロビレン基、単糖、2糖若しくはオリゴ糖残基を示し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>のうち少なくとも1つは、水酸基であり、更に、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>のうちの少なくとも1つは、水酸基であり、更に、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>のうちの少なくとも1つは単糖、2糖、オリゴ糖残基を表す。〕

【0008】本発明において、上記一般式(I)で表わされる没食子酸誘導体は、ポリフェノール化合物である没食子酸及びそのエステル体を配糖化したものであり、配糖化する以前の没食子酸及びそのエステル体が有する肌の美白、抗酸化、または本発明者らが知見した弾力性付与能力などの特性を何等阻害することなく、該没食子酸誘導体が溶存している系での着色や沈殿を実用上問題のない程度にまで防止でき、しかも、配合組成上の制限がきわめて少ないので、水溶性及び経時安定性に優れた安定化された没食子酸誘導体となるものである。

【0009】本発明における上記一般式(I)で表わされる没食子酸誘導体としては、例えば、没食子酸メチルエステルー3ーグルコシド、没食子酸メチルエステルー3,5ージグルコシド、没食子酸プロピルエステルー3ーグルコシド、没食子酸メチルエステルー3ーグルコシド、没食子酸メチルエステルー3ーマルトシド、没食子酸ー3ーグルコシド、没食子酸ー3ーグルコシド、没食子酸ー3ーグルコシド、没食子酸カラグルコシド、没食子酸カラグルコンド、没食子酸カラグルコンド、没食子酸カラグルクロニド、没食子酸ガラクツロニドなどが挙げられる。

【0010】本発明において、上記一般式(I)で表わされる各種の没食子酸誘導体は、単独(1種)で又は2種以上を適宜組み合わせて使用することができる。好ま

しくは、原料供給性、製造容易性及びコスト面などから、上記一般式(I)において、 $R_1$ がメチル基若しくはエチル基又はプロピル基からなり、 $R_2$ がグルコシル基若しくはマルトシル基からなり、 $R_3$ が水酸基若しくはグルコシル基からなものが望ましい。具体的には、没食子酸メチルエステルー3ーグルコシド、没食子酸メチルエステルー3,5ージグルコシド、没食子酸メチルエステルー3,6ージグルコシド、没食子酸メチルエステルー3ーグルコシド、没食子酸メチルエステルー3ーグルコシド、没食子酸メチルエステルー3ーグルコシド、没食子酸メチルエステルー3ーで用が望ましい。

【0011】本発明における上記一般式(I)で表わされる没食子酸誘導体は、例えば、以下の合成法により製造することができる。すなわち、没食子酸又はそのエステル体などと、水酸基が一部または完全にアセチル化された糖類若しくはアノマー位がハロゲン化された糖類を、例えば、 $BF_3 \cdot Et_2O$ 、 $SnC1_4$ 、 $ZnC1_2$ などの酸触媒存在下、溶媒中で反応させ、グルコシル化物を得、これを、必要であれば酸若しくはアルカリ触媒存在下、脱保護反応を行ない、抽出、カラムクロマトグラフィーなどにより精製することにより容易に、かつ、効率よく製造することができる(更に後述する製造例で詳しく説明する)。

【0012】本発明の外用剤組成物は、上記一般式 (I)で表わされる没食子酸誘導体の少なくとも1種 (単独(1種)で又は2種以上〕を含有することを特徴 とするものである。

【0013】本発明の外用剤組成物において、上記一般式(I)で表わされる各種の没食子酸誘導体の配合量(合計使用量)は、特に限定されるものでないが、通常外用剤組成物全量に対し、0.05~10重量%、好ましくは、0.5~5重量%、更に好ましくは、1~3重量%の範囲で選ばれる。配合量が0.05重量%未満の場合は、目的の効果が得られず、また、10重量%を越える場合には、べたつきが発現し、外用剤として好ましくない手触り感となってしまうこととなる。

【0014】本発明の皮膚外用剤には、上述の必須成分 となる上記一般式(I)で表わされる各種の没食子酸誘 導体以外に、本発明の目的を損なわない範囲で、慣用さ れている各種添加成分を、必要に応じて、適宜量配合す ることができる。このような添加成分としては、例え ば、陽イオン性高分子樹脂、陰イオン性高分子樹脂、非 イオン性高分子樹脂、両性高分子樹脂等のポリマー、陽 イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、非イオン 性界面活性剤、両性界面活性剤、高重合シリコーン樹 脂、クエン酸やコハク酸等の有機酸及びその塩、グリシ ンやアラニン等のアミノ酸、殺菌剤、紫外線吸収剤、酸 化防止剤、高級アルコール、炭化水素、動植物油、エス テル油、着色剤、香料、溶剤(エタノール、水等)、脂 肪酸等が使用できる。これらの添加成分は、単独(1 種)で又は2種以上を適宜組み合わせて使用することが でき、また、外用剤調製の際の適当な段階で配合しても よい。

【 O O 1 5 】本発明の外用剤組成物は、例えば、液状、フォーム状、スプレー状、ジェル状、クリーム状、粉末状等の多くの製品形態で幅広く利用でき、例えば、上述の毛髪用化粧料などの化粧料、皮膚外用剤などに好適に適用することができる。

【0016】このように構成される本発明の外用剤組成物では、ポリフェノール化合物である没食子酸及びそのエステル体が有する肌の美白、抗酸化、または本発明者らが知見した弾力性付与機能などの特性を何等阻害されることなく、経日による着色や沈殿を防止し、経時安定性に優れたものとなる(この点については更に後述する実施例等で詳しく説明する)。

#### [0017]

【実施例】次に、製造例、実施例等によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものでない。なお、以下において、各成分の量(配合単位)は、重量%を示し、単に「%」と略する。

【0018】〔製造例1:没食子酸メチルエステル-3 -グルコシド及び没食子酸メチルエステル-4-グルコ シドの合成〕常法に従い、没食子酸メチルエステルとペ ンタアセチルグルコースをルイス酸触媒存在下、ジクロロメタン中で反応させ、没食子酸メチルエステルー3ーテトラアセチルグルコシドと没食子酸メチルエステルー4ーテトラアセチルグルコシドの混合物を得、これを、メタノール中で塩基性触媒存在下、脱アセチル反応を行ない、カラムクロマトグラフィーにより精製して没食子酸メチルエステルー3ーグルコシドと没食子酸メチルエステルー4ーグルコシドを得た。

【0019】〔製造例2:没食子酸メチルエステルー3,5-ジグルコシドの合成〕没食子酸メチルエステルとペンタアセチルグルコース大過剰量をルイス酸触媒存在下、ジクロロメタン中で反応させ、没食子酸メチルエステルー3,5-ジテトラアセチルグルコシドを得、これを、メタノール中でナトリウムメチラート存在下、脱アセチル反応を行ない、カラムクロマトグラフィーにより精製して没食子酸メチルエステルー3,5-ジグルコシドを得た。

【0020】〔製造例3:没食子酸プロピルエステルー3ーグルコシドの合成〕常法に従い、没食子酸プロピルエステルとテトラベンジルブロモグルコースを銀触媒存在下、ジクロロメタン中で反応させ、没食子酸プロピルエステルー3ーテトラアセチルグルコシドを得、これを、エタノール中で接触還元法により、脱ベンジル反応を行ない、カラムクロマトグラフィーにより精製して没食子酸プロピルエステルー3ーグルコシドを得た。

【0021】〔製造例4:没食子酸メチルエステルー3ーマルトシドの合成〕常法に従い、没食子酸メチルエステルとオクタアセチルマルトースをルイス酸触媒存在下、ジクロロメタン中で反応させ、没食子酸メチルエステルー3ーヘプタアセチルマルトシドを得、これを、メタノール中でナトリウムメチラート存在下、脱アセチル反応を行ない、カラムクロマトグラフィーにより精製して没食子酸メチルエステルー3ーマルトシドを得た。

【0022】〔実施例1~4、比較例1~4〕下記表1に示す溶液を調製した。得られた実施例1~4及び比較例1~4の溶液について、下記評価法により、配合直後の沈殿の有無、保存安定性(着色、沈殿)及び弾力性付与能力(弾力性付与率)について評価した。これらの結果を下記表1に示す。

【0023】〔配合直後の沈殿の有無の評価法〕目視により配合直後の沈殿の有無を評価した。

〔保存安定性(着色、沈殿)の評価法〕40℃、1カ月保存後の着色度合いをガードナー比色計(0rbeco Helli ge社製)により測定した。ガードナー比色値は、数値が低いほど着色がなく(透明であり)、逆に数値が高くなるほど、薄い黄色、うす茶色、茶色、黒色となるものである。また、40℃、1カ月保存後の沈殿の有無を目視により下記評価基準により評価した。

#### 評価基準:

◎:全く沈殿がない

○:おりのようなものが見える △:かすかに沈殿が見える ×:容器の底一面に沈殿がある

4の溶液に6時間浸漬処理後、20℃、湿度60%で一 晩乾燥した。浸漬処理前後のヤング率(下記式により得 たヤング率)を比較することで弾力性付与率を求めた。

【0024】〔弾力性付与率の評価法〕20代女性の健

【数1】

常な毛髪を下記表1に示す実施例1~4及び比較例1~

(6時間浸漬処理後のヤング率ー未処理のヤング率) 弹力性付与率 (%) = -- ×100

未処理のヤング率

[0025]

## 【表1】

	3	更 加	<b>施</b> 包	列	}	上車	交色	7]
	1	2	3	4	1	2	3	4
没食子酸メチルー3-グルコシド*1	2.0		-	-		_	-	
没食子酸メチルー3、5ージグルコシド*	2   -	2.0	-	-		-	-	-
没食子酸プロピル - 3 - グルコシド*3		-	2.0	_	-	-	-	-
没食子酸メチルー3ー セルトシドキ4	-	-		2.0	-	-		
没食子酸		_		_	2.0			-
タンニン酸 (5倍子)		-				2. 0		-
没食子酸メチルエステル		-				-	2.0	2.0
エタノール	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	60.0
精製水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
配合直後の沈殿の有無	To	0	0	0	0	0	×	0
保存安定性 著色	1	1-	1 .	1-	9	9	1	1
<b>沈殿</b>	0	0	0	0	Δ	×	×	Δ
弹力性付与能	15	10	12	13	10	20	5	12

\*1:製造例1で合成 \*2:製造例2で合成 \*3:製造例3で合成 \* 4:製造例 4 で合成

【0026】上記表1の結果から明らかなように、本発 明範囲となる実施例1~4は、本発明の範囲外となる比 較例1~4に較べて、弾力性付与能力を阻害することな く、しかも着色、沈殿もなく、保存安定性に優れた溶液 となることが判明した。

【0027】〔実施例5~8、比較例5~7〕下記表2 に示す配合組成の溶液をリン酸バッファーを用いてpH

を7に調整した。得られた実施例5~8及び比較例5~ 7の外用剤組成物について、上記評価法により、保存安 定性(着色、沈殿)及び弾力性付与能力(弾力性付与 率)について評価した。これらの結果を下記表2に示 す。

[0028]

【表2】

	5	芝 加	包 化	Aj .	比	較	例
	5	6	7	8	5	6	T
没食子酸メチルエステルー3-グルコシド*1	1.0	-	-		_	_	_
没食子酸メチルエステルー3,5-ジグルコシド粒	-	1.0	_			-	
没食子酸プロピルエステルー3-グルコシド*3	_	-	1.0	_	_	_	-
没食子酸メチルー3ーマルトシド*4	-	-	_	1.0	-	-	
没食子酸メチルエステル	-	-	-	-	1.0	1. 0	1.0
1.3-プチレングリコール	-	-	_	-	-	1.0	-
アスコルビン酸ナトリウム			-			-	1.0
グリセリン		-		-			10.0
リン酸パッファー	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
保存安定性	1-	1-	1-	1-	1	1	9
沈殿	0	0	0	0	X	Δ	Δ
<b>弹力性付与能</b>	10	10	15	8	10	10	11

\*1:製造例1で合成 \*2:製造例2で合成 \*3:製造例3で合成 \* 4:製造例 4 で合成

【0029】上記表2の結果から明らかなように、本発 明範囲となる実施例5~8は、1,3-ブチレングリコ ール又はアスコルビン酸ナトリウム系等との組み合わせ

となる比較例5~7に較べて、弾力性付与能力を阻害す ることなく、しかも着色、沈殿もなく、保存安定性に優 れた組成物となることが判明した。

【0030】更に、本発明における外用剤組成物となる他の実施例9~14を以下に示す。

〔実施例9〕下記配合組成からなるエアゾールフォーム タイプの毛髪化粧料を調製した。

ポリエーテル変性シリコーン

4.0%

〔ポリオキシエチレン(10)メチルポリシロキサン 共重合体

(信越化学社製、KF-6011)、以下同様〕

製造例1で得た没食子酸メチルエステルー3ーグルコシド 2.0%

両性高分子化合物 1.0%

[N-x90]リロイルオキジエチルN, N-yyチルアンモニウム $-\alpha-N-x$ チルカルビキシベタイン・

メタクリル酸アルキルエステル共重合体

〔ダイヤケムコ社製、ユカフオーマーSM、以下同様〕

塩化ステアリルトリメチルアンモニウム0.5%ポリオキシプロピレン(9) ジグリセリルエーテル1.5%モノオレイン酸ポリオキシエチレン(20) ソルビタン0.5%香料(下記表3に記載の配合組成)0.2%エタノール20.0%

液化石油ガス7.0%精製水残 部

合 計 100.0%

この配合組成からなるエアゾールフォームタイプの毛髪 化粧料は、40℃、1カ月保存後の外観に変化は認められなかった。

[0031]

【表3】

イランイラン油     3.0       レモン油     5.0       スイートオレンジ油     10.0       ラベンダー油     6.0       ネロリ油     2.0		
レモン油     5.0       スイートオレンジ油     6.0       ラベンダー油     2.0       ネロリ油     5.0       ローズベース     5.0       ローズオキサイド     3.0       ジャスミンベース     3.0       リリアール     5.0       グリーンベース     3.0       ブナグレン油     3.0       ミュゲベース     1.0       ベディオン     3.0       ベルトフィックス     1.0       サンダルウッド油     1.0       アブソリュートオークモス     1.0       シスー3・ヘキセニルサリシレート     5.9       ベンジルアセテート     1.0       ベンジルアンゾェート     3.0       ベンジルサリシレート     3.0       ベニタリド     1.0       カーネーションベース     1.0       カシメラン     3.0		配合量(%)
スイートオレンジ油 6.00 ラベンダー油 2.00 にの 1 にの 1 にの 2.00	イランイラン油	3.0
ラベンダー油       6.0         ネロリ油       2.0         ローズペース       5.0         ローズオキサイド       0.1         ジャスミンベース       3.0         リリアール       5.0         グリーンペース       3.0         ミュゲベース       1.0         ペディオン       3.0         ベルトフィックス       1.0         サンダルウッド油       1.0         アブソリュートオークモス       1.0         シスー3・ヘキセニルサリシレート       5.0         ペンジルアセテート       1.0         ベンジルマンゾェート       1.0         ベンジルサリシレート       3.0         ペニタリド       1.0         カーネーションペース       1.0         カシメラン       3.0	レモン油	5.0
ネロリ油       2.0         ローズペース       5.0         ローズオキサイド       0.1         ジャスミンベース       3.0         リリアール       5.0         グリーンペース       3.0         ミュゲベース       1.0         ペディオン       8.0         ベルトフィックス       1.0         サンダルウッド油       1.0         アブソリュートオークモス       1.0         シスー3・ヘキセニルサリシレート       5.0         ペンジルアセテート       1.0         ベンジルマンゾェート       1.0         ベンジルサリシレート       3.0         ベニタリド       1.0         カーネーションペース       1.0         カシメラン       3.0	スイートオレンジ油	10.0
ローズペース ローズオキサイド ジャスミンベース リリアール グリーンベース プチグレン油 ミュゲベース フェゲベース フェゲベース ペディオン ベルトフィックス サングルウッド油 アブソリュートオークモス シスー3・ヘキセニルサリシレート ペキシルシンナミックアルデヒド ベンジルマセテート ベンジルベンゾエート ベンジルサリシレート ペニタリド カーネーションベース カシメラン	ラベンダー油	6.0
ローズオキサイド ジャスミンベース リリアール グリーンベース プチグレン油 ミュゲベース ペディオン ペルトフィックス サンダルウッド油 アブソリュートオークモス シスー3・ヘキセニルサリシレート ペキシルシンナミックアルデヒド ペンジルマセテート ペンジルペンゾエート ペンジルサリシレート ペニタリド カーネーションベース カシメラン	ネロリ油	2.0
ジャスミンベース       3.0         リリアール       5.0         グリーンベース       2.0         プチグレン油       3.0         ミュゲベース       1.0         ヘディオン       3.0         ベルトフィックス       1.0         サンダルウッド油       1.0         アブソリュートオークモス       1.0         シスー3・ヘキセニルサリシレート       5.0         ペンジルアセテート       1.0         ベンジルベンゾエート       3.0         ベンジルペンゾエート       3.0         ベニタリド       1.0         カーネーションベース       1.0         カシメラン       3.0	ローズベース	5.0
リリアール       5.0         グリーンペース       2.0         プチグレン油       3.0         ミュゲベース       1.0         ヘディオン       3.0         ベルトフィックス       1.0         サンダルウッド油       1.0         アブソリュートオークモス       1.0         シスー3・ヘキセニルサリシレート       5.0         ペンジルアセテート       1.0         ベンジルマンゾエート       1.0         ベンジルサリシレート       3.0         ペニタリド       1.0         カーネーションペース       1.0         カシメラン       3.0	ローズオキサイド	0.1
グリーンベース       2.0         プチグレン油       3.0         ミュゲベース       1.0         ヘディオン       3.0         ベルトフィックス       1.0         サンダルウッド油       1.0         アブソリュートオークモス       1.0         シスー3・ヘキセニルサリシレート       5.0         ヘキシルシンナミックアルデヒド       5.9         ベンジルアセテート       1.0         ベンジルサリシレート       3.0         ベニタリド       1.0         カーネーションペース       1.0         カシメラン       3.0	ジャスミンベース	3.0
プチグレン油 ミュゲベース ヘディオン ベルトフィックス サンダルウッド油 アプソリュートオークモス シスー3・ヘキセニルサリシレート ヘキシルシンナミックアルデヒド ベンジルアセテート ベンジルマセテート ベンジルサリシレート ペニタリド カーネーションベース カシメラン  1.0 3.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1	リリアール	5.0
ミュゲベース       1.0         ヘディオン       3.0         ベルトフィックス       1.0         サンダルウッド油       1.0         アブソリュートオークモス       1.0         シスー3・ヘキセニルサリシレート       5.0         ヘキシルシンナミックアルデヒド       5.9         ベンジルアセテート       1.0         ベンジルベンゾエート       3.0         ベニタリド       1.0         カーネーションペース       1.0         カシメラン       3.0	グリーンベース	2.0
ヘディオン       8.0         ベルトフィックス       3.0         サンダルウッド油       1.0         アブソリュートオークモス       1.0         シスー3・ヘキセニルサリシレート       5.0         ヘキシルシンナミックアルデヒド       5.9         ベンジルアセテート       1.0         ベンジルベンゾエート       3.0         ベニタリド       1.0         カーネーションペース       1.0         カシメラン       3.0	プチグレン油	
ベルトフィックス       3.0         サンダルウッド油       1.0         アブソリュートオークモス       1.0         シスー3・ヘキセニルサリシレート       5.0         ヘキシルシンナミックアルデヒド       5.9         ベンジルアセテート       1.0         ベンジルベンゾエート       3.0         ベニタリド       1.0         カーネーションベース       1.0         カシメラン       3.0	ミュゲベース	1.0
サンダルウッド油 1.0 アプソリュートオークモス 1.0 シスー3・ヘキセニルサリシレート 5.0 ヘキシルシンナミックアルデヒド 5.9 ベンジルアセテート 1.0 ベンジルペンゾエート 3.0 ペニタリド 1.0 カーネーションペース 1.0 カシメラン 3.0	ヘディオン	8.0
アブソリュートオークモス       1.0         シスー3・ヘキセニルサリシレート       5.0         ヘキシルシンナミックアルデヒド       5.9         ベンジルアセテート       1.0         ベンジルベンゾエート       3.0         ベニタリド       1.0         カーネーションベース       1.0         カシメラン       3.0	ベルトフィックス	3.0
シスー3ーへキセニルサリシレート       5.0         ヘキシルシンナミックアルデヒド       5.9         ペンジルアセテート       1.0         ペンジルペンゾエート       3.0         ペンジルサリシレート       1.0         ペニタリド       1.0         カーネーションベース       1.0         カシメラン       3.0	サンダルウッド油	1.0
ペキシルシンナミックアルデヒド       5.9         ペンジルアセテート       1.0         ペンジルペンゾエート       3.0         ペンジルサリシレート       1.0         ペニタリド       1.0         カーネーションベース       1.0         カシメラン       3.0	アプソリュートオークモス	1.0
ペンジルアセテート       1.0         ペンジルペンゾェート       1.0         ペンジルサリシレート       3.0         ペニタリド       1.0         カーネーションペース       1.0         カシメラン       3.0	シスー3ーヘキセニルサリシレート	5.0
ペンジルベンゾエート       1.0         ペンジルサリシレート       3.0         ペニタリド       1.0         カーネーションペース       1.0         カシメラン       3.0	ヘキシルシンナミックアルデヒド	
ペンジルサリシレート 3.0 ペニタリド 1.0 カーネーションペース 1.0 カシメラン 3.0	ベンジルアセテート	- •
ペニタリド 1.0 カーネーションペース 1.0 カシメラン 3.0		
カーネーションベース 1.0 カシメラン 3.0		
カシメラン 3.0		
メチルヨノン 3.0		0.0
ネオベルガメート 3.0		0.0
ゲラニルニトリル 1.0		
/ナニルアルデヒド10%DPG溶液 3.0		
デシルアルデヒド10%DPG溶液 1.0		
ドデシルアルデヒド10%DPG溶液 2.0		
ヘリオトロピン 1.0		
ジプロピレングリコール 残部		
合計 100.0	TT aT	100.0

【0032】 〔実施例10〕 下記配合組成からなるスプレータイプの毛髪化粧料を調製した。

DPG: ジプロピレングリコール

ポリエーテル変性シリコーン(信越化学社製、KF-6011) 製造例2で得た没食子酸プロピルエステルー3ーグルコシド ポリビニルビロリドン 陽イオン性高分子化合物	3. 0% 2. 0% 0. 4% 0. 5%
〔カチオン化セルロース〔ライオン社製,レオガードGPS〕	0. 270
ポリオキシプロピレン(14)ジグリセリルエーテル	4.0%
グリシン	0.5%
ソルビット液	2.5%
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0.5%
ポリオキシエチレン(50)硬化ヒマシ油	0.5%
オキシベンゾンスルホン酸	0.1%
メチルパラベン	0.1%
ジブチルヒドロキシトルエン	0.05%
香料〔下記表4に記載の配合組成の香料〕	0.5%
緑色3号	微 量
クエン酸 (pHを6に調整)	適 量
エタノール	15.0%
精製水	残 部

## 合 計

この配合組成からなるスプレータイプの毛髪化粧料は、 40℃、1カ月保存後の外観に変化は認められなかっ た

## [0033]

## 【表4】

香 料 成 分	配合量(%)
イランイラン油	0.5
ローズ油	0.5
アプソリュートジャスミン	0.3
レモン油	2.0
クロブバッド油	0.3
ガルバナム油	0.1
<b>デシルアルデヒド</b>	0.1
ウンデシルアルデヒド	0.1
ドデシルアルデヒド	0.1
ガンマウンデカラクトン	0.1
ヘリオトロピン	0.5
ヘキシルシンナミックアルデヒド	0.5
リリアール	1.0
ヒドロキシシトロネラール	0.5
シンナミックアルデヒド	0.3
リナロール	3.0
リナリルアセテート	1.0
シスー3ーヘキセニルサリシレート	2.0
フェニルエチルアルコール	7.0
スチラリルアセテート	5.0
リラール	6.0
シクロヘキシルサリシレート	5.0
ベンジルアセテート	1.0
ネロール	0.2
シトロネロール	7.0
ゲラニオール	3.0
シトラールジエチルアセタール	0.5
メチルベンジルエーテル	0.5
ガラクソライド50%ベンジルベンゾエート溶液	5.0
メチルデヒドロジャスモネート	8.0
p-ターシャリーブチルシクロヘキシルアセテート	3.0
ガンマメチルヨノンクール	3.0
ウッディーフロー	3.0
デルタダマスコン	0.1
ペンタリド	1.0
合成モス	0.2
アングロキサン	0.1
ヒヤシンスベース	10.0
ジプロピレングリコール	残部
合計	100.0

100.0%

【0034】〔実施例11〕下記配合組成からなるジェルタイプの毛髪化粧料を調製した。

ポリエーテル変性シリコーン(信越化学社製、KF-6011)	1.0%
製造例4で得た没食子酸メチルエステルー3ーマルトシド	2.0%
両性高分子化合物	1.0%
〔ダイヤケムコ社製、ユカフオーマーSM、以下同様〕	
カルボキシビニルポリマー	0.5%
〔グッドリッチ社製、カーポポール1342〕	
モノイソステアリン酸デカグリセリル	4.0%
ポリオキシエチレン(30)イソセチルエーテル	0.5%
メチルパラベン	0.1%
亜硫酸水素ナトリウム	0.05%
エデト酸ニナトリウム	0.05%
香料〔上記表4に記載の配合組成の香料〕	0.5%

【発明の効果】本発明によれば、没食子酸及びそのエス

```
トリエタノールアミン (pHを7に調整)
                                         適量
           エタノール
                                        10.0%
           精製水
                                         残 部
           合 計
                                        100.0%
この配合組成からなるジェルタイプの毛髪化粧料は、4
                              部とを夫々調製した後、油相部と水相部とを配合して化
0℃、1カ月保存後の外観に変化は認められなかった。
                              粧用クリームを調製した。
【0035】〔実施例12〕下記Aの油相部とBの水相
          A:油相部
           流動パラフィン
                                         5.0%
           スクワラン
                                        15.0%
           セトステアリルアルコール
                                         5.0%
           蜜ロウ
                                         2.0%
           モノステアリン酸グリセリン
                                         2.0%
           POE(20)ソルビタンモノラウレート
                                         2.0%
           プロピルパラベン
                                         0.1%
          B:水相部
           製造例4で得た没食子酸メチルエステルー3-マルトシド
                                         2.0%
           メチルパラベン
                                         0.2%
           精製水
                                         バランス
           香料(上記表4に記載の配合組成の香料)
                                         適量
           合 計
                                       100.0%
この配合組成からなる化粧料クリームは、40℃、1カ
                              【0036】〔実施例13〕下記配合組成からなる化粧
月保存後の外観に変化は認められなかった。
                              用乳液を調製した。
           没食子酸プロピルエステル-3-グルコシド
                                     1.0%
           ステアリン酸
                                     1.0%
           セタノール
                                     2.0%
                                     2.5%
           ワセリン
           スクワラン
                                     4.0%
           L-アルギニン
                                     1.0%
           親油型モノステアリン酸グリセリン
                                    1.0%
           グリセリン
                                     2.0%
           水酸化カリウム
                                     0.1%
           香料(上記表4に記載の配合組成の香料)
                                     0.1%
           メチルパラベン
                                     0.1%
           ブチルパラベン
                                     0.05%
           精製水
                                     残 部
           合 計
                                   100.0%
この配合組成からなるジェルタイプの毛髪化粧料は、4
                              【0037】 〔実施例14〕下記配合組成からなる洗口
0℃、1カ月保存後の外観に変化は認められなかった。
                              液を調製した。
           没食子酸プロピルエステル-3-グルコシド
                                     2.0%
           エタノール
                                    12.0%
           プロピレングリコール
                                    8.0%
           ラウリル硫酸ナトリウム
                                     0.1%
           Dーソルビトール
                                    0.5%
           メチルパラベン
                                    0.01%
           香料(上記表3に記載の配合組成の香料)
                                    0.2%
           精製水
                                    残 部
           合 計
                                  100.0%
この配合組成からなる洗口液は、40℃、1カ月保存後
                              [0038]
```

の外観に変化は認められなかった。

テル体が有する肌の美白、抗酸化、本発明者らが知見した弾力性付与能力などの特性を何等阻害することなく、 該没食子酸誘導体が溶存している系での着色や沈殿を実 用上問題のない程度にまで防止でき、しかも、配合組成 上の制限がきわめて少ないので、水溶性及び経時安定性 に優れた安定化された没食子酸誘導体及びそれを含有す る外用剤組成物が提供される。

#### フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 昌裕 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオ ン株式会社内

(72)発明者 相木 雄二郎 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオ ン株式会社内 F ターム(参考) 4C057 AA18 AA19 BB02 BB03 BB04 DD01 JJ24

4C083 AA122 AB032 AB052 AB282 AB352 AC022 AC072 AC102 AC132 AC182 AC212 AC302 AC342 AC352 AC392 AC422 AC442 AC472 AC482 AC532 AC542 AC582 AC692 AC782 AC792 AD042 AD072 AD092 AD132 AD162 AD391 AD532 CC05 CC32 DD05 DD08 DD31 DD41 EE01 EE16 EE28

4C086 AA01 AA02 EA08 MA01 MA04

MA63 NA02 NA03 ZA89 ZA92